

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年10月13日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/096102 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03G 9/087, C08F 2/18, G03G 9/08

(74) 代理人: 西川繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒1160014  
東京都荒川区東日暮里三丁目43番9号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006715

(22) 国際出願日: 2005年3月30日 (30.03.2005)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-108121 2004年3月31日 (31.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高島淳一 (TAKASHIMA, Junichi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤一宏 (SATO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 幕田善広 (MAKUTA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMERIZED TONER

A1

(54) 発明の名称: 重合トナーの製造方法

WO 2005/096102

(57) Abstract: A process for producing a polymerized toner, comprising, with the use of an anticorrosive metal container whose inside wall has a surface roughness ( $R_y$ ) of  $\leq 3 \mu m$  as a polymerization vessel, heating an aqueous dispersion in the polymerization vessel so as to effect polymerization, wherein the heating is performed at a temperature elevation rate of 20 to 60°C/hr up to a temperature of 5°C below a target polymerization temperature and at a temperature elevation rate of 5 to 30°C/hr while the temperature is from 5°C below the target polymerization temperature to the target polymerization temperature and is controlled so as to fall within  $\pm 3^\circ C$  of the target polymerization temperature after reaching the target polymerization temperature so as to achieve polymerization.

(57) 要約: 重合容器として、内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $3 \mu m$  以下の耐食性金属容器を使用し、重合容器内で水系分散液を昇温して重合するに当たり、目標重合温度より  $5^\circ C$  低い温度までは、 $20 \sim 60^\circ C / \text{時間}$  の昇温速度で昇温させ、目標重合温度より  $5^\circ C$  低い温度から目標重合温度までは、 $5 \sim 30^\circ C / \text{時間}$  の昇温速度で昇温させ、目標重合温度に到達してからは、目標重合温度の  $\pm 3^\circ C$  の範囲内となるように制御しながら重合を行う重合トナーの製造方法。

## 明細書

## 重合トナーの製造方法

5

## 技術分野

本発明は、電子写真法や静電記録法によって形成される静電潜像を現像するための重合トナーの製造方法に関する。

## 背景技術

10 電子写真方式や静電記録方式の、複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリなどの画像形成装置において、感光体上に形成された静電潜像を可視像化するために現像剤が用いられている。現像剤は、着色剤や帶電制御剤、離型剤などが結着樹脂中に分散した着色樹脂粒子を主成分としている。

15 着色樹脂粒子は、粉碎法により得られる粉碎トナーと、重合法により得られる重合トナーとに大別される。粉碎法では、一般に、結着樹脂と着色剤とその他の添加剤成分とを溶融混練して、得られた混練物を粉碎し、分級することにより、所望の平均粒径を有する着色樹脂粒子として粉碎トナーを得ている。

これに対して、重合法では、例えば、重合性单量体と着色剤とその他の添加剂成分とを含有する重合性单量体組成物を水系分散媒体中で重合することにより、着色樹脂粒子（以下、「着色重合体粒子」という）として重合トナーを得ている。重合トナーは、一般に、球形であるため流動性に優れること、粒径分布が粉碎トナーに比べてシャープであるためより高画質の画像を形成できること、平均粒径の制御が容易であることなどの特徴を有している。

25 重合法の中でも代表的な懸濁重合法では、一般に、まず、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に、重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を加え、攪拌機で攪拌して、該重合性单量体組成物の液滴を形成している。重合開始剤は、液滴形成前の重合性单量体組成物に添加するか、あるいは液滴形成中に重合性单量体組成物を含む水系分散媒体中に添加し、重合

性単量体組成物の液滴中に移行させる。

次に、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散媒体（水系分散液）を、重合容器内で目標重合温度に昇温させることにより、重合反応を実施している。目標重合温度としては、重合開始剤の熱分解が起り始める重合開始温度や、重合性単量体の重合反応性、重合反応の安定性などに応じて、最適な温度が選択されている。  
5

前記重合容器（重合槽、重合缶、重合反応器などともいう）としては、ステンレス鋼製容器などの耐食性金属容器が用いられており、一般に、その内部には攪拌装置が配置され、外周壁には温度制御用の熱媒を導入し排出する  
10 ことができるジャケットが配置されている。重合を行うために重合容器内の水系分散液を昇温する方法としては、昇温の初期には、重合容器のジャケット温度（熱媒温度）を目標重合温度以上に設定して、水系分散液の温度を急上昇させ、水系分散液の温度が目標重合温度に近くなったら、ジャケット温度をより低く設定し、そして、水系分散液の温度が目標重合温度に到達した  
15 ら、反応熱をも考慮して、目標重合温度に保持されるように調整して、ジャケット温度を制御している。

しかし、このような昇温方法で、重合反応を繰り返し行い重合トナーを製造すると、重合容器内の壁面（内壁面）にスケールが付着して、缶壁の熱伝導度が低下する。その結果、精密な温度制御が困難になることがある。特に、  
20 重合時間（重合開始から重合の工程を終了するまでに要する時間）を短縮するために、昇温速度を速くすると、ジャケット温度を高くする必要があるため、スケールが発生し易くなる。

従来、重合トナーの製造方法において、スケール付着を防止するために、内壁面にグラスライニング処理またはテフロンライニング処理を施した重合容器を使用する方法が提案されている（特開2001-125308号公報）。  
25 このようなライニング処理を施した重合容器を使用すると、スケール付着の防止に効果があるものの、缶壁の熱伝導度が低下する。缶壁の熱伝導度が低下すると、昇温速度を速くしたり、重合温度を迅速に制御したりすることが困難になり、その結果、重合時間が長くなる。

少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散剤（分散安定剤ともいう）を含有する水系分散媒体中で懸濁させ、重合開始剤により重合して着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合容器及び／または重合容器の付帯機器における気相部分の内壁に、

5 水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布する重合トナーの製造方法が提案されている（特開平10-153878号公報）。重合中に反応容器内に水または水系分散媒体を散布すると、スケール付着の防止に効果的であるが、その効果は、重合容器内の水系分散液の液面以上に限定されている。また、この方法は、昇温速度を速める上で効果的なものではない。

10 従来、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に液滴として分散させた後、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法において、（1）分散安定剤を含有する第一水系分散媒体（A）中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を

15 形成し、該液滴が分散した第一水系分散液（B）を調製する工程1、（2）第一水系分散液（B）と0.1～5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体（C）とを混合して、第一水系分散液（B）中の重合性単量体100重量部に対し、第二水系分散媒体（C）を10～150重量部の割合で含有する第二水系分散液（D）を調製する工程2、及び（3）重合缶内において、第二水系分散液（D）中に液滴として分散した重合性単量体組成物を、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程3からなる一連の工程を含む重合トナーの製造方法が提案されている（特開平2003-287928号公報）。この方法は、スケール付着の防止に効果的ではあるが、昇温速度を速める上では効果的ではない。

20 従来、重合トナーの製造方法において、昇温を特定の条件に制御して行う方法が提案されている〔特開平11-38675号公報；対応米国特許（米国特許第5,968,705号明細書）〕。具体的には、重合性単量体組成物の水系分散液の温度が目標重合温度より10～40℃低い温度まで昇温した後、平均1～20℃／時間の昇温速度で昇温させ、さらに、水系分散液の温

度が目標重合温度よりも5°C低い温度を超えた後は、平均3～10°C／時間で昇温させて、重合性单量体を重合する重合トナーの製造方法が提案されている。

5 このように、水系分散液の温度が目標重合温度に近づいたときに、昇温速度を制御する方法を採用すると、得られる重合トナーの保存性と定着性とのバランスに優れ、製造ロット毎のトナー特性のバラツキが少ない重合トナーを製造することができる。しかし、この方法は、昇温速度が比較的遅く、かつ前記昇温速度条件下でも、昇温速度を速めると、スケールの付着量が多くなるため、昇温時間（昇温を開始してから目標重合温度に到達するまでに要する時間）と重合反応時間（目標重合温度に到達してから重合を終了するまでに要する時間）との合計からなる重合時間の短縮には十分ではない。

#### 発明の開示

15 本発明の課題は、重合時間の短縮とスケール付着量の減少とを合わせて実現でき、しかも製造ロット毎のトナー特性のバラツキが小さな重合トナーの製造方法を提供することにある。

また、本発明の課題は、付着したスケールのクリーニングを行うことなく、同じ重合容器を用いて連続して重合しても、重合時間を増やすことなく上記の短縮した重合時間を維持することができ、スケールの堆積量が少なく、トナー特性の低下がない重合トナーを得ることができる重合トナーの製造方法を提供することにある。

20 本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究した結果、耐食性金属容器からなる重合容器の内壁の表面粗さを小さくし、かつ重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液に与える熱履歴を工夫することにより、前記課題を達成できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性单量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する工程1、重合容器内で該

水系分散液を昇温して重合することにより、着色重合体粒子を生成させる工程 2 を含む重合トナーの製造方法であり、

工程 2 において、

(1) 重合容器として、内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $3 \mu m$  以下の耐食性金属容器

5 使用し、かつ、

(2) 重合容器内で水系分散液を昇温して重合するに当たり、

i) 目標重合温度より  $5^{\circ}C$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20 \sim 60^{\circ}C$  / 時間の昇温速度で昇温させ、

10 ii) 目標重合温度より  $5^{\circ}C$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $5 \sim 30^{\circ}C$  / 時間の昇温速度で昇温させ、そして、

iii) 水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、水系分散液の温度を目標重合温度の  $\pm 3^{\circ}C$  の範囲内となるように制御しながら重合反応を行う

重合トナーの製造方法が提供される。

15

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の製造方法に用いる重合装置の一例を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 本発明の製造方法では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性单量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する。本発明で用いる重合性单量体は、主成分としてモノビニル单量体を含むものである。重合性单量体は、重合することにより、着色重合体粒子の結着樹脂となる。

25 モノビニル单量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系单量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸单量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メ

タクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン系単量体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなどの含窒素ビニル単量体；などのモノビニル単量体が挙げられる。

これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル単量体のうち、スチレン系単量体、不飽和カルボン酸単量体、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸の誘導体などが好ましく、スチレン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが特に好ましい。

これらのモノビニル単量体とともに、任意の架橋性モノマーを重合性単量体として用いると、トナーの定着性、特にオフセット特性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどの多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3 個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げることができる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系単量体 100 重量部に対して、通常 0.05 ~ 5 重量部、好ましくは 0.1 ~ 2 重量部の割合で用いることが望ましい。

また、本発明では、重合性単量体として、さらにマクロモノマーを使用することができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を

有する巨大分子であり、数平均分子量が、通常1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。マクロモノマー分子鎖の末端のビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができると、共重合のし易さの観点から、メタクリロイル基が好適である。

5 マクロモノマーの使用割合は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、より好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用割合がこの範囲であれば、保存性と定着性との良好なバランスを有する重合トナーが得られる。

10 着色剤としては、一般にトナー用の着色剤として周知の染料や顔料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケルなどの磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmの範囲内にあるものを用いると、トナー製造時の作業環境の安全性が高まり、また、良好な画質15 を与えるトナーが得られるので好ましい。

イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーなどカラートナーの着色剤としては、それぞれイエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などがある。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料などの化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントイエロー3、1  
20 2、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、及び181などが挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料などの化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド31、48、5  
25 7、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19などが挙げられる。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物などが利用できる。具体的には、例えば、C. I. ピグメン

トブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、及び60などが挙げられる。

これら着色剤は、それぞれ重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。これらの5 着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

帯電制御剤としては、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン、帯電制御樹脂などが挙げられる。

より具体的には、例えば、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、T-77（保土ヶ谷化学工業社製）、ポントロンS-34（オリエント化学工業社製）ポントロンE-84（オリエント化学工業社製）、ポントロンN-01（オリエント化学工業社製）、コピーブルーPR（クラリアント社製）等の帯電制御剤；4級アンモニウム基含有共重合体またはその塩、スルホン酸基含有共重合体またはその塩などの帯電制御樹脂；などを用いることができる。帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～8重量部の割合で用いられる。

重合性単量体組成物には、必要に応じて、離型剤、分子量調整剤、重合開始剤などの他の添加剤成分を含有させることができる。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレン及びこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物ワックス；フィッシャートロプ

5 シュワックスなどの合成ワックス；ペントエリスリトールテトラミリステート、ペントエリスリトールテトラパルミテート、ペントエリスリトールテトララウレートなどのペントエリスリトールエステルやジペントエリスリトルヘキサミリステート、ジペントエリスリトールヘキサパルミテート、ジペントエリスリトールヘキサラウレートなどのジペントエリスリトールエステル等多官能エステル化合物；などが例示される。これらの離型剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

10 これらの中でも、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油ワックス、変性石油ワックス、及び多官能エステル化合物が好ましく、多官能エステル化合物がより好ましい。多官能エステル化合物の中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が通常30～200°C、好ましくは50～180°C、より好ましくは60～160°Cの範囲にあるペントエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80°Cの範囲にあるジペントエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーの定着性と剥離性とのバランス上の観点から望ましい。とりわけ、分子量が1,000以上で、スチレン100重量部に対し25°Cで5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペントエリスリトールエステルは、定着温度の低下に顕著に寄与することができるので好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。離型剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

20 分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；などを例示することができる。これらの分子量調整剤は、重合性单量体組成物中に含有させてもよいし、重合開始前または重合途中で重合容器内の液滴形成された水系分散液に添加してもよい。分子量調整剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

25 重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩

；4，4'－アゾビス(4－シアノ吉草酸)、2，2'－アゾビス(2－アミジノプロパン)二塩酸塩、2，2'－アゾビス－2－メチル－N－1，1'－ビス(ヒドロキシメチル)－2－ヒドロキシエチルプロピオアミド、2，2'－アゾビス(2，4－ジメチルバレノニトリル)、2，2'－アゾビスイソブチロニトリル、1，1'－アゾビス(1－シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ－t－ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーブチルネオデカノエート、t－ヘキシリルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシピバレート、t－ヘキシリルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－t－ブチルパーオキシイソフタレート、1，1'，3，3'－テトラメチルブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシイソブチレートなどの過酸化物類；などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いることができる。

これらの重合開始剤の中でも、使用する重合性单量体に可溶な油溶性の開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の開始剤をこれと併用することができる。重合開始剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、より好ましくは0.5～10重量部の割合で用いられる。重合開始剤は、重合性单量体組成物中に予め添加することができるが、液滴形成中の重合の進行を避けるために、液滴形成中の水系分散液中に添加して、該液滴中に移行させることができ。

本発明に用いる水系分散媒体は、水を主成分とする分散媒体であり、これに分散安定剤が含まれているものが好ましい。分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグ

ネシウム、水酸化第二鉄などの金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチンなどの水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを挙げることができる。これらの中でも、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、着色重合体  
5 粒子の粒径分布を狭くすることができ、得られる画像の鮮明性が向上するので好適である。

難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液の pH を 7 以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが分散安定剤として好ましい。  
10

本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布  $D_{50}$ （個数粒径分布の 50 % 累積値）が  $0.5 \mu m$  以下で、 $D_{90}$ （個数粒径分布の 90 % 累積値）が  $1 \mu m$  以下であることが好ましい。該コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合が不安定となり易く、また、重合トナーの保存性が低下する。  
15

分散安定剤は、重合性单量体 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.3 ~ 1.0 重量部の割合で使用する。この割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難となり、着色重合体粒子の凝集物が生成し易くなる。逆に、この割合が多すぎると、得られる重合トナー粒径が細かくなりすぎるので好ましくない。  
20

本発明に用いる水系分散媒体は、分散安定剤に加えて、水溶性の有機化合物や無機化合物を含有していてもよく、それらの中でも水溶性オキソ酸塩が、重合トナーの粒径分布がシャープになるので好ましい。水溶性オキソ酸塩としては、ホウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩などが挙げられる。これらの中でも、ホウ酸塩及びリン酸塩が好ましく、ホウ酸塩がより好ましい。  
25

ホウ酸塩としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム、テトラヒドロホウ酸カリウム；四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム十水和物、メタホウ酸

ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム四水和物、ペルオキソホウ酸ナトリウム四水和物、メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム八水和物などが挙げられる。リン酸塩としては、ホスフィン酸ナトリウム一水和物、ホスホン酸ナトリウム五水和物、ホスホン酸水素ナトリウム七水和物、リン酸ナトリウム十二水和物、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム十二水和物、リン酸二水素ナトリウム一水和物、リン酸二水素ナトリウム二水和物、ヘキサメタリン酸ナトリウム、次リン酸ナトリウム十水和物、ニリン酸ナトリウム十水和物、ニリン酸二水素二ナトリウム、ニリン酸二水素二ナトリウム六水和物、三リン酸ナトリウム、シクロー四リン酸ナトリウム、ホスフィン酸カリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸水素カリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、ニリン酸カリウム三水和物、メタリン酸カリウムなどが挙げられる。水溶性オキソ酸塩は、難水溶性無機化合物コロイド100重量部に対して、通常0.1～1000重量部、好ましくは1～100重量部の割合で用いられる。

15 本発明では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性单量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する。液滴形成前の重合性单量体組成物は、重合性单量体と着色剤とその他の添加剤などを混合機により混合し、必要に応じて、メディヤ型湿式粉碎機（例えば、ビーズミル）などを用いて湿式粉碎し、調製する。

20 次に、重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して、重合性单量体組成物の均一な一次液滴を形成する。一般に、この工程では、体積平均粒径が50～1,000μm、好ましくは100～500μmの一次液滴を形成する。重合開始剤は、液滴形成中の重合の進行を避けるため、水系分散媒体中での一次液滴の大きさが均一になってから水系分散媒体に添加し、一次液滴中に移行させることが好ましい。したがって、本発明において、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性单量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成することは、重合性单量体と着色剤とを含有し、重合開始剤を含有しない重合性单量

体組成物を用いて液滴形成を開始し、液滴形成の途中で重合開始剤を添加し液滴中に移行させ、それによって、重合開始剤を含有する重合性单量体組成物の液滴を形成する場合を含んでいる。

水系分散媒体中に重合性单量体組成物の一次液滴が分散した水系分散液は、  
5 さらに高速回転剪断型搅拌機を用いて、液滴の粒径が目的とする重合トナー粒子に近い小粒径になるまで搅拌する。このようにして、さらに細かな液滴（二次液滴）を形成する。一般に、この液滴形成工程（液滴を含有する水系分散液の調製工程 1）では、体積平均粒径が  $1 \sim 12 \mu\text{m}$  程度の二次液滴を形成する。

10 重合性单量体組成物の液滴の体積平均粒径は、通常  $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $3 \sim 9 \mu\text{m}$  である。比較的粒径が大きな重合トナーを製造する場合には、液滴の体積平均粒径の上限を  $30 \mu\text{m}$  または  $50 \mu\text{m}$  程度にすることもできる。しかし、高精細な画像を得るために、特に小粒径の重合トナーとする場合には、液滴の体積平均粒径を小さくすることが望ましい。重合性单量体組成物の液滴の粒径分布（体積平均粒径／数平均粒径）は、通常  $1 \sim 3$ 、好ましくは  $1 \sim 2.5$ 、より好ましくは  $1 \sim 2$  である。特に微細な液滴を形成する場合には、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に、单量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させる方法が好適である。

20 重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液は、重合容器内で調製してもよいし、別容器で調製して重合容器に投入してもよい。後者が好ましい。重合容器内で重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液を、好ましくは  $35 \sim 95^\circ\text{C}$  の温度に昇温して重合を行う。重合温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を用いなければならないので、重合反応の管理が困難になる。重合温度が高すぎると、低温で溶融する添加剤を含む場合、これが重合トナー表面にブリードし、重合トナーの保存性が悪くなることがある。

本発明では、重合容器として、耐食性金属容器を使用する。耐食性金属としては、ステンレス鋼（SUS）が好ましい。ステンレス鋼とは、少なくとも  $10.5\%$  以上のクロムを含有する合金鋼の総称である。ステンレス鋼は、

鉄の最大の弱点である鏽の発生が起こりにくく、耐食性、耐久性、意匠性、耐火性、低温特性、加工性が優れています、メンテナンスも容易である。

鉄の中にクロムが添加されていると、クロムが酸素と結合して鋼の表面に薄い保護皮膜（不動態皮膜）が生成する。この不動態皮膜が鏽や汚れの進行を防止する。この不動態皮膜は、100万分の3mm程度の薄いものですが、大変強靭で、一度壊れても周囲に酸素があれば再生する機能を持っている。

日本工業規格（JIS）で、ステンレス鋼には大きく分けて、#400シリーズと#300シリーズの2種類がある。#400シリーズのステンレス鋼は、鉄とクロムとからなる合金鋼であり、他方、#300シリーズのステンレス鋼は、鉄とクロムとニッケルとからなる合金鋼である。これらの中でも、#300シリーズのステンレス鋼は、延性、展性、韌性、加工性、溶接性、耐食性に優れ、重合トナー製造のための重合容器として用いた場合、スケール付着が起こりにくいため、特に好ましい。

#300シリーズのステンレス鋼（オーステナイト系ステンレス鋼）には、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304L、SUS304J1、SUS305、SUS309S、SUS316、SUS321などがあるが、これらの中でもSUS304Lが耐食性の点で好ましい。

本発明では、重合容器として、内壁の表面粗さRyが3μm以下、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下の耐食性金属容器を使用する。表面粗さRyは、JIS B 0601に規定されており、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線との間隔を粗さ曲線の縦倍率の方向に測定し、この値をマイクロメートル(μm)で表わしたものを使う。

重合容器の内壁の表面粗さRyを3μm以下にまで小さくするには、バフ研磨や電解研磨、あるいはバフ研磨と電解研磨とを組み合わせた研磨方法により研磨することが好ましい。バフ研磨は、機械的研磨の一種であり、ブラシまたは布製の研磨輪にバフ研磨剤を付けて研磨する方法である。バフ研磨剤の粗さを初期に粗くし、研磨が進むにつれて序々に細かくして研磨を継続

していくことが好ましい。

重合容器の内壁の表面粗さ  $R_y$  を  $0.5 \mu m$  以下にするには、バフ研磨を行って表面粗さの平均値が  $0.5 \mu m$  になった時点で、電解研磨に切り替えることが好ましい。電解研磨は、腐食液（電解研磨液）中で、研磨しようとする金属試料を陽極として電気を流すことで、金属表面の微細な凸部が優先的に溶解されて、平滑かつ光輝面が得られる現象を利用した研磨法である。

電解研磨では、一般に、比較的高い濃度の強酸または強アルカリの電解研磨液中で、金属試料に電流を流しながら、研磨面の平滑化と光沢の発生を同時にを行うことができる。機械的研磨では、金属表面を切削し、塑性変形させて平滑化や光沢を出すが、これと比較して、電解研磨によれば、美観の向上、耐食性の向上、付着防止性の向上、洗浄性の向上などの作用効果に優れている。

ステンレス鋼の電解研磨を行うと、表面の凹凸を平滑化して光沢が得られることに加えて、酸化皮膜が形成される。さらに、電解研磨によって、クロムよりも鉄が優先的に溶け出し、表面に濃縮されたクロムが残るため、研磨面に均一な不動態皮膜が形成され、耐食性が向上するとともに、光沢を持続できる。電解研磨は、微細な平滑化に適しており、幅数  $\mu m$  以上の凹凸を除去するには、バフ研磨などの機械的研磨により、予めこの凹凸を除去した後に、電解研磨を行うことが望ましい。

本発明では、重合性単量体組成物の液滴が分散した水系分散液を調製する工程 1 の後、該水系分散液を重合容器内で昇温して重合する工程 2 により、着色重合体粒子を生成させる。この工程 2 では、以下の手順で、段階的に昇温を行う。

i) 目標重合温度より  $5^{\circ}C$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20 \sim 60^{\circ}C / \text{時間}$  の昇温速度で昇温させる。

ii) 目標重合温度より  $5^{\circ}C$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $5 \sim 30^{\circ}C / \text{時間}$  の昇温速度で昇温させる。

iii) 水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、水系分散液の温度を目標重合温度の  $\pm 3^{\circ}C$  の範囲内となるように制御しながら重合を行う。

液滴の形成工程を含む重合開始前には、水系分散液の温度は、通常 10～40°C、好ましくは 20～30°C の範囲内に調整する。この温度が高すぎると、水系分散液中で部分的に重合反応が開始し、均質な着色重合体粒子を得ることが困難になったり、液滴形成中の重合の進行により、重合反応を制御することが困難になったりする。この温度が低すぎると、水系分散液の流動性が低下して、微小な粒径を有する液滴の形成が困難になる。

本発明では、目標重合温度より 5°C 低い温度までは、水系分散液の温度を 20～60°C／時間、好ましくは 25～50°C／時間の昇温速度で昇温させる。本発明の製造方法によれば、この段階での昇温速度を早くすることができる。特開平 11-38675 号公報（対応する米国特許第 5,968,705 号明細書）には、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液を加熱し、その温度が目標重合温度より 10～40°C 低い温度に達した後、目標重合温度より 5°C 低い温度になるまで、平均 1～20°C／時間の昇温速度で昇温すると記載されているが、実施例では、10°C／時間の昇温速度で昇温したことが示されている。

このように、本発明の製造方法では、目標重合温度より 5°C 低い温度までは、水系分散液の温度を 20～60°C／時間、好ましくは 25～50°C／時間という速い昇温速度で昇温させることができるので、重合時間を大幅に短縮することができる。

次に、本発明では、目標重合温度より 5°C 低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を 5～30°C／時間、好ましくは 10～20°C／時間の昇温速度で昇温させる。特開平 11-38675 号公報（対応する米国特許第 5,968,705 号明細書）には、水系分散液の温度が目標重合温度より 5°C 低い温度を超えた後は、平均 3～10°C／時間の昇温速度で昇温すると記載されているが、実施例では、7°C／時間の昇温速度で昇温したことが示されている。本発明では、この段階での昇温速度を高めることが可能である。

最後に、本発明では、水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、重合反応が開始している水系分散液の温度を目標重合温度の ±3°C の範囲内

となるように制御しながら重合反応を継続する。水系分散液の温度が目標重合温度に到達する直前に重合反応が開始することが多い。

本発明において、目標重合温度とは、重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液の昇温開始から着色重合体粒子（コア・シェル型着色重合体粒子の場合には、コア粒子）の重合が終了するまでの時間の後半（昇温後）における平均温度である。目標重合温度は、使用する重合開始剤の熱分解温度、使用する重合性单量体の重合反応性、重合中での重合反応の安定性などに応じて選択される最適重合温度にすることが好ましい。このような目標重合温度は、当業界において、一般に用いられているが、本発明では、重合開始剤の1時間半減期温度±2°Cとすることが好ましい。

水系分散液の昇温速度の制御や目標重合温度の維持を行うには、重合容器中の水系分散液の温度を測定し、この測定値に基づいて、ジャケット温度を制御する方法を採用することが好ましい。温度の制御方法としては、カスケード制御、P制御、P I制御、P I D制御、最適制御、ファジー制御などの制御アルゴリズムを使用したフィードバック制御法、フィードフォワード制御法を挙げることができる。

例えば、カスケード制御では、目標重合温度までは、ジャケット温度を目標重合温度より高く設定して、水系分散液を速い昇温速度で昇温させる。水系分散液の温度が目標重合温度に到達した後は、発生する反応熱を考慮して、ジャケット温度を頻繁に上下に変動させて、水系分散液の温度が一定に保持されるように制御する。

重合の工程は、所望の重合転化率になった時点で終了させるが、通常は、重合転化率が実質的に100%（99%以上）になった時点で終了させる。本発明の方法によれば、昇温速度を速めても、重合容器の内壁にスケールが付着し難いため、付着したスケールのクリーニングを行うことなく、そのまま重合容器を繰り返し使用して同様の温度制御を行っても、トナー特性にバラツキのない重合トナーを得ることができる。本発明によれば、前記工程1及び2により、効率良く、かつ安定して高品質の着色重合体粒子を製造することができる。

本発明の製造方法において、前述の特開平10-153878号公報及び特開平2003-287928号公報に開示されている方法を付加的に採用することができる。

例えば、特開平2003-287928号公報に開示されている方法に従って、工程1において、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A1)中で、重合性单量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製し、次いで、工程2において、水系分散液を重合容器内に投入するに際し、0.1～5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(A2)を重合性单量体100重量部当たり10～150重量部となる割合で予め投入した重合容器内に該水系分散液を投入する方法を採用することができる。

特開平2003-287928号公報に開示されている上記方法を採用すると、重合性单量体組成物の液滴の安定性を損なうことなく、工業的規模で安定した重合操作が可能であり、重合容器内でのスケールの発生を顕著に抑制することができる。

図1は、重合容器の断面図である。重合容器1には、温度調節のためのジャケット2、攪拌翼を回転させるためのモータ3、攪拌翼4、重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液の投入口9、反応液(スラリー)などを排出するための排出管10などが配置されている。ジャケットには、熱媒(冷媒を含む)を通して、重合容器内の温度調節を行う。熱媒としては、温水が好ましい。重合容器1内にシャワーノズル6を配置して、配管5からの第二水系分散媒体(A2)を重合缶1内に噴霧できるようにしている。

第二水系分散媒体(A2)は、シャワーノズル6から、重合容器1の内壁、攪拌翼4、またはこれら両方に噴霧しながら投入されることが好ましい。図1では、噴霧液7は、重合容器1内の上部(気相部)に向けて噴霧され、上部の内壁を濡らしているが、噴霧する方向を内壁や攪拌翼の方向に変えてもよい。図1に示す噴霧方向によれば、重合容器の上部内壁に噴霧した第二水系分散媒体(A2)は、やがて内壁を伝わって、下部にまで到達する。このようにして、重合容器の内壁や攪拌翼などを第二水系分散媒体(A2)によって濡らし

ておくことにより、重合容器内壁へのスケールの付着を効果的に抑制することができる。

本発明の製造方法では、重合容器1内に噴霧し投入した第二水系分散媒体(A2)は、重合容器1の下部にそのまま溜めておくことが好ましい。重合容器5の下部に溜めておいた第二水系分散媒体(A2)8は、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液を、例えば投入口9から、重合容器内に投入する際、落下による衝撃を緩和する。重合容器1内の下部に第二水系分散媒体(A2)が溜められていないと、水系分散液が重合容器の底部に直接衝突するため、液滴の合一や破壊などの好ましくない現象が生じやすい。

10 第二水系分散媒体(A2)を重合容器の下部に溜めるには、その投入量を調整することが必要である。第二水系分散媒体(A2)の少量を噴霧しただけでは、水系分散液の投入時の衝撃を緩和し得るだけの量を重合容器の下部に溜めておくことは困難である。そこで、第二水系分散媒体(A2)を、重合性単量体100重量部に対して、10～150重量部の割合で使用することが好ましい。15 この割合は、好ましくは15～130重量部、より好ましくは20～100重量部である。

また、特開平10-153878号公報に開示されている方法に従って、工程2において、重合反応中、水を噴霧して重合容器の上部内壁面を湿潤状態に保持する方法を採用することができる。水の噴霧により、水系分散液20(反応液)上部内壁や付属機器にスケールが付着するのを防ぐことができる。水の噴霧は、図1に示すシャワーノズル6を用いて実施することができる。

前記工程2により着色重合体粒子を得た後、該着色重合体粒子をコア粒子とし、その表面にさらに重合体(シェル重合体)を被覆して、コア・シェル型着色重合体粒子(カプセルトナー)を得ることができる。シェル重合体を被せる方法としては、着色重合体粒子を得た反応液に、シェル形成用重合性25単量体を添加し、引き続き重合反応を継続する方法がある。この他、一旦、着色重合体粒子を得た後、任意の重合体成分を添加して当該粒子に重合体成分を吸着または固着させる方法もある。着色重合体粒子をシェル重合体に比較して軟質なもの(例えば、ガラス転移温度の低いもの)にしたコア・シェ

ル型重合体粒子を形成することにより、低温定着性と高温保存性とのバランスが良好なカプセルトナーを得ることができる。

重合後またはシェル重合体を被覆させた後、着色重合体粒子は、洗浄、脱水、乾燥される。洗浄は、着色重合体粒子中の残留金属（金属イオン）量をできるだけ低減する洗浄方法を採用して行うことが望ましい。特にマグネシウムやカルシウムなどの金属（イオン）が着色重合体粒子中に残留していると、高湿条件下で吸湿してトナーの流動性が低下したり、画質に悪影響を及ぼしたりすることがある。着色重合体粒子中に残留するマグネシウムやカルシウムなどの残留金属の含有量（残留金属量）が少ない重合トナーは、高温高湿条件下でも、1分間に30枚以上の印刷速度で印刷できる高速機により高い印字濃度でカブリのない良好な画質の画像を与えることができる。残留金属量は、好ましくは500 ppm以下、より好ましくは300 ppm以下、特に好ましくは200 ppm以下である。残留金属量を低減させるには、例えば、着色重合体粒子を洗浄・脱水するときに、連続式ベルトフィルター サイホンピーラー型セントリヒュージなどの洗浄脱水機を用いることが好ましい。洗浄工程の後、湿潤状態の着色重合体粒子を乾燥する。乾燥後の着色重合体粒子は、必要に応じて分級することができるが、本発明の製造方法によれば、分級工程を配置することなく、粒径分布が極めてシャープな着色重合体粒子を得ることが可能である。

本発明の製造方法によって得られる着色重合体粒子は、実質的に球形であり、体積平均粒径  $d_v$  は、通常  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $3 \sim 10 \mu\text{m}$  である。精細な画像を得るために、着色重合体粒子の体積平均粒径を  $4 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲にすることが好ましい。

着色重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  と個数平均粒径  $d_p$  との比  $d_v/d_p$  で表わされる粒径分布は、通常  $1 \sim 1.5$ 、好ましくは  $1 \sim 1.4$ 、より好ましくは  $1 \sim 1.3$ 、特に好ましくは  $1 \sim 1.2$  である。また、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積  $S_c$  を粒子の実質投影面積  $S_r$  で割った値  $S_c/S_r$  は、通常  $1 \sim 1.3$  の範囲である。BET比表面積（A）[ $\text{m}^2/\text{g}$ ]、個数平均粒径（ $d_p$ ）[ $\mu\text{m}$ ] 及び真比重（D）の積（ $A \times d_p \times D$ ）は、5

～10の範囲であるのが望ましい。

特に好ましい着色重合体粒子は、120°Cでの溶融粘度が通常100, 000 Pa·s以下、好ましくは100～50, 000 Pa·s、より好ましくは1, 000～30, 000 Pa·sである。粘度測定は、フローテスターを用いて測定することができる。このような溶融粘度を持つ重合トナーを用いると、高速印刷を行っても、高画質を実現することができる。

本発明の製造方法によって得られた着色重合体粒子（コア・シェル型着色重合体粒子を含む）は、そのまま重合トナーとして現像に用いてもよいが、外添処理を行うことが好ましい。外添処理は、着色重合体粒子の表面に添加剤（以下、外添剤という）を付着または埋設させることによって、帯電性、流動性、保存安定性などを調整する。

外添剤としては、無機粒子、有機酸塩粒子、有機樹脂粒子などが挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機酸塩粒子としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。これらの中でも、無機粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。

外添剤の量は、特に限定されないが、着色重合体粒子100重量部に対して、通常0.1～6重量部である。外添剤は、2種以上を組み合わせて用いてもよい。外添剤を組み合わせて用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤を着色重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤と着色重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌する。

## 実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。本発明において、物性及び特性の測定法は、以下のとおりである。

（1）重合容器内壁の表面粗さ：

重合容器の内壁において、深さ方向に等間隔の3箇所で円周上に均一に4箇所（すなわち、 $3 \times 4 = 12$ 箇所）と、底部の直径の1/2の円周上で均等に4箇所との合計16箇所の表面粗さを、表面粗さ測定機〔(株)シロ産業社製、商品名「SE-35A」〕を用いて、JIS B 0601に定義されている表面粗さ $R_y$ を測定し、平均値を求めた。いずれの測定箇所も、重合容器に水系分散液を投入したとき、液面下になる箇所とした。

（2）重合性単量体組成物の液滴粒径：

水系分散媒体中の重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径 $d_v$ 、並びに体積平均粒径 $d_v$ と個数平均粒径 $d_p$ との比 $d_v/d_p$ で表わされる粒径分布は、粒径分布測定装置（島津製作所株式会社製、商品名「SALD2000A型」）により測定した。粒径分布の測定は、屈折率1.55～0.20i、超音波照射時間5分間の条件で行った。

（3）重合体粒子の粒径及び粒径分布：

重合体粒子の体積平均粒径 $d_v$ 、並びに体積平均粒径 $d_v$ と個数平均粒径 $d_p$ との比 $d_v/d_p$ で表わされる粒径分布は、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アーチャー径 $100\mu m$ 、媒体イソトン、サンプル濃度10%、測定粒子個数100,000個の条件で行った。

（4）重合時間：

室温（20°C）から昇温を開始し、目標重合温度に達するまでに要する時間と、目標重合温度に達成してから重合を終了するまでに要する重合反応時間との合計を重合時間とした。この中には、コアの重合時間とシェルの重合時間が含まれる。

## (5) スケール量：

重合反応の終了後、ポンプを用いて重合容器から着色重合体粒子の分散した水系分散媒体をスラリータンクに搬送した。搬送後に重合容器の底部に残った凝集物を回収し、その後、ウォタージェットで壁面等に付着したスケールを落とし、落下したスケールを集め、得られた凝集物とスケールの両方を乾燥させた後、重量を秤量しスケール重量とした。得られたスケール重量を A とする。重合処方から計算される全固形分重量（100% 完全に反応が終了したとして、原材料の重量から算出する。）を B とする。式「凝集物量 =  $(A/B) \times 100$ 」によりスケール量（重量%）を算出した。

## (6) 定着性（定着温度）：

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（24枚機；印字速度 = 24枚／分）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度一定着率の関係を求め、定着率 80% 以上が得られる最低の温度を定着温度と定義した。

定着率は、プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域のこすり試験操作前後の画像濃度比率から計算した。すなわち、こすり試験前の画像濃度を ID（前）、こすり試験後の画像濃度を ID（後）とすると、定着率 (%) = [ID（後） / ID（前）] × 100 である。ここで黒ベタ領域とは、その領域内部の（プリンター制御部を制御する仮想的な）ドットのすべてに現像剤を付着させるように制御した領域のことである。こすり試験操作とは、試験紙用の測定部分を堅牢度試験機に粘着テープで貼り付け、500 g の荷重を載せ、コットン布を巻いたこすり端子で 5 往復こする一連の操作である。

## (7) 保存性：

トナー約 20 g を精秤して密閉可能な容器に入れて、密封した後、該容器を 55 °C の温度に保持した恒温水槽の中に沈めた。8 時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内のトナーを 42 メッシュの篩上に移した。この際、トナーの凝集構造を破壊しないように、容器内からトナーを静かに取り出し、注意深く篩上に移す。この篩を、粉体測定機を用いて振動幅 1 m

mの条件で30秒間振動した後、篩上に残ったトナーの重量を測定し、凝集トナーの重量とした。最初に容器に入れたトナーの重量に対する凝集トナーの重量%を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

5 (8) 印字濃度：

上述の市販プリンターに用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価するトナーを入れ、温度35°C及び湿度80%のH/H環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で初期から連続印字を行い、1,000枚目印字時に黒ベタ印字を行い、McBeth社製透過式画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

10 (9) MI値の測定：

メルトイインデクサー（東洋精機社製、商品名「セミオートメルトイインデクサー」）を用いて、測定するトナーを約5g秤量し、JIS K 7210Aに準拠して、温度150°C、荷重10kgfの条件で測定した。1サンプル15 3回測定し、平均値をMI値とした。

### 実施例1

1. 重合容器の内壁表面粗さ：

重合容器の重合時液面下の内壁表面をバフ#300で研磨し、さらに電解研磨することで、表面粗さRyを平均で0.3μmにした。

2. 重合性単量体組成物の調製：

ステレン83部、n-ブチルアクリレート17部、ジビニルベンゼン0.6部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94°C）0.25部からなる重合性単量体（計算Tg=約55°C）、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）7部、帶電制御樹脂（藤倉化成工業社製、商品名「FCA207P」；4級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単量体2%を含むステレン/アクリル樹脂）1部、及びt-ードデシルメルカプタン1.8部を、攪拌し、混合した。その後、メディヤ型分散機を用いて、重合性単量体中に各成分を均一

に分散した。さらに、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート（25°Cでのスチレンに対する溶解度=10 g / 100 g 以上、吸熱ピーク温度=65°C、分子量=1514）6部を添加、混合、溶解して、重合性单量体組成物を得た。重合性单量体組成物の調製は、すべて室温で行った。

5 3. 第一水系分散媒体(A1)の調製：

イオン交換水215部に塩化マグネシウム10.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水35部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）を含有する水系分散媒体を調製した。さらに、四ホウ酸ナトリウム十水和物1部をこの水系分散媒体に添加した。この水系分散媒体の調製は、すべて室温で行った。上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器（島津製作所）で測定したところ、粒径は、 $D_{50}$ （個数粒径分布の50%累積値）が0.36 μmで、 $D_{90}$ （個数粒径分布の90%累積値）が0.85 μmであった。

15 4. 液滴形成工程：

上記により得られた水酸化マグネシウムコロイドを含有する水系分散媒体に、室温で、上記重合性单量体組成物を投入し、液滴（一次液滴）が安定するまで攪拌した。その後、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）5部を添加後、エバラマイルダー（荏原製作所社製）を用いて15,000 rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、重合性单量体組成物の微細な液滴（二次液滴）を形成した。

5. 第二水系分散媒体(A2)の調製：

イオン交換水39.64部に塩化マグネシウム1.51部を溶解した水溶液に、イオン交換水7.93部に水酸化ナトリウム0.92部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイドを含有する第二水系分散媒体50部を調製した。

6. 第二水系分散媒体(A2)の噴霧：

重合容器上部に1mmφの吐出口を有するシャワーノズルを配置した。第

二水系分散媒体 50 部を、このシャワーノズルを通して、重合容器内上部から噴霧した。噴霧した第二水系分散媒体は、重合容器の内壁及び攪拌翼の表面を濡らし、重合容器の下部に溜まった。

#### 7. 昇温と重合：

5 内壁面の表面粗さ  $R_y$  が  $0.3 \mu m$  である上記重合容器に攪拌翼を装着した。上記の液滴を形成した重合性单量体組成物の水系分散液を、この重合容器内に投入した。この水系分散液を加熱し、水系分散液の温度が、室温から  
8 5 °Cまでは、水系分散液の温度を平均 40 °C／時間の昇温速度で昇温させ、  
8 5 °Cから 90 °Cまでは水系分散液温度を平均 15 °C／時間の昇温速度で昇温させ、最後に水系分散液温度を目標重合温度 90 °Cに昇温した。  
10

水系分散液温度は、重合容器の外周に配置したジャケット温度と水系分散液（重合反応溶液）の温度とを測定し、カスケード制御法を用いてジャケット温度を制御して上記の昇温パターンを実現させた。水系分散液温度が 90 °Cに達した後、水系分散液温度は、88～91 °Cの間で推移するように制御  
15 して、8 時間攪拌下に重合した。

#### 8. シェル用重合性单量体の水分散液の調製：

室温で、メチルメタクリレート（計算  $T_g = 105 °C$ ）0.7 部と水 10 部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性单量体の水分散液を得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、得られた液滴を 1 %ヘキサ  
20 メタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度 3 %で加え、マイクロトラック粒径分布測定器（日機装製）で測定したところ、D90 が  $1.6 \mu m$  であった。

#### 9. シェルの重合：

コア粒子の重合転化率がほぼ 100 %に達したことを確認してから、サン  
プリングし、生成した着色重合体粒子の粒径を測定した。その結果、着色重  
25 合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  は、 $6.4 \mu m$  であり、体積平均粒径  $d_v$  / 個数平均粒径  $d_p$  は、 $1.18$  であった。

次に、前記シェル用重合性单量体の水分散液、及び水溶性開始剤（和光純  
薬社製、商品名：VA086）0.07 部を蒸留水 10 部に溶解し、これを  
重合容器内に入れ、3 時間重合を継続した後、反応を停止し、コア・シェル

型着色重合体粒子を含有する pH 9.5 の分散液（スラリー）を得た。

10. 水噴霧：

コア粒子の重合開始（水系分散液温度が 90 °C に達した後）からシェルの重合転化率がほぼ 100% に達したときまで、1 リットル/分の割合で水を連続的に散布し、重合転化率が 100% に達したとき、散布を停止した。

上記により得たコア・シェル型着色重合体粒子を含有する反応液を排出し、そして重合容器の底部に沈んでいる凝集物を取り出し、また、重合容器の缶壁及び攪拌器に付着しているスケールをウォタージェットで洗い流して、凝集物とスケールを集め、乾燥後、秤量した。1 回目の重合反応のみでのスケール量は、1.0% であった。

同じ重合容器を用いて、同じ重合反応を 5 回連続で行った（5 バッチ連続重合という）。各バッチでは、スケールを除去しなかった。5 バッチ連続重合を通して堆積したスケール量は、2.6% であった。ただし、5 バッチ連続重合後のスケール量とは、5 バッチ目（5 回目）に測定したスケール重量と 1 バッチの重合処方から計算される全固形分重量とから算出した値である。

11. 回収工程：

生成した着色重合体粒子を含有するスラリーを室温で攪拌しながら、硫酸により系の pH を 4 以下にする酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化する水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、濾過した後、乾燥機にて 45 °C で一日乾燥を行い、コア・シェル型構造を有する着色重合体粒子を得た。

12. 着色重合体粒子：

得られた着色重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  は 6.4  $\mu\text{m}$  であり、体積平均粒径  $d_v$  / 個数平均粒径  $d_p$  は 1.18 であった。シェル用重合性单量体量とコア粒径から算定したシェルの厚さは、0.03  $\mu\text{m}$  であった。着色重合体粒子の球形度 ( $S_c/S_r$ ) は、1.20 であった。ゲル量は、56% であった。

同じ重合容器を用いて、そのまま同様にして重合反応を 5 回連続で行い着

色重合体粒子を製造した（5バッチ連続重合）。5バッチ目（5回目の重合）に得られた着色重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  は  $6.5 \mu m$  であり、体積平均粒径  $d_v$  / 個数平均粒径  $d_p$  は  $1.19$  であり、ゲル量は  $55\%$  であった。

### 13. 重合トナー：

5 上記により得られたコア・シェル型着色重合体粒子 100 部に、室温で、  
疎水化処理したコロイダルシリカ（日本エロジル社製、商品名「RX30  
0」）0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌して、トナー（非  
磁性一成分現像剤）を調製した。このようにして得られたトナーを用いて画  
像評価を行ったところ、得られたトナーの印字濃度が高く、かつ、カブリや  
10 ムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

1 回目に得られたトナーの特性と重合時間を表 1 に示す。また、それとは  
別に、同じ重合容器を用いて、同じ重合反応を 5 回連續で行った（5バッチ  
連続重合）後、5バッチ目（5回目）得られたトナーの特性と重合時間につ  
いても表 1 に示す。

15

### 比較例 1

内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $4 \mu m$  である重合容器を用いたこと以外は、実施例  
1 と同様にして重合反応を行い、トナーを得た。結果を表 1 に示す。

20

### 比較例 2

実施例 1において、重合時の昇温速度を表 1 に示すように変更したこと以  
外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例	比較例	
	1	1	2
<u>重合条件</u>			
重合缶壁の表面粗さ $R_y (\mu m)$	0.3	4	0.3
昇温速度(室温～85°C)(°C/h)	40	40	65
昇温速度(85～90°C)(°C/h)	15	15	25
連続重合回数	5	5	5
<u>重合トナー</u>			
1回目			
体積平均粒径 $d_v (\mu m)$	6.4	6.9	6.5
粒径分布 $d_v / d_p$	1.18	1.25	1.19
ゲル量 (%)	56	58	52
5回目 (5バッチ連続重合後)			
体積平均粒径 $d_v (\mu m)$	6.5	7.1	6.8
粒径分布 $d_v / d_p$	1.19	1.32	1.24
ゲル量 (%)	55	59	51
重合時間 (昇温時間+反応時間)			
1回目	13.0	13.0	12.0
5回目 (5バッチ連続重合後)	13.5	15.5	18.0
スケール量 (重量%)			
1回目	1.0	3.7	4.8
5回目 (5バッチ連続重合後)	2.6	12.4	15.1
定着温度 (°C)			
1回目	190	200	170
5回目 (5バッチ連続重合後)	180	190	160
保存性 (%)			
1回目	0.5	0.2	1.2
5回目 (5バッチ連続重合後)	0.6	2.1	4.6
印字濃度			
1回目	1.42	1.41	1.44
5回目 (5バッチ連続重合後)	1.44	1.56	1.65
M I 値 (150°C × 10kg)			
1回目	4.2	3.5	16
5回目 (5バッチ連続重合後)	5.6	10.2	36

表 1 の結果から明らかなように、本発明の製造方法（実施例 1）によれば、5バッチ連続重合後でも、重合時間が短く、スケールの発生量が少なく、さらに、定着性、保存性、印字濃度、M I 値が安定した高品質の重合トナーを得ることができる。

これに対して、内壁の表面粗さ  $R_y$  が大きな重合容器を用いると（比較例 1）、5 バッチ連続重合後には、重合時間が長くなり、スケールの発生量が多くなり、さらには、定着性、保存性、印字濃度、M I 値などのバラツキが大きくなり、重合トナーの品質が低下する。

5 また、昇温速度を速くしすぎると（比較例 2）、5 バッチ連続重合後に、スケールの発生量が多くなり、重合時間が著しく長くなり、さらには、定着性、保存性、印字濃度、M I 値などのバラツキが大きくなり、重合トナーの品質が低下する。

10

#### 産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液の昇温速度を速めても、重合容器の内壁へのスケール付着量が顕著に抑制され、重合時間を大幅に短縮することができることに加えて、製造ロット毎のトナー特性のバラツキが小さな重合トナーを安定して得ることができる。

15 また、本発明によれば、重合容器として耐食性金属容器を使用するため、ライティング処理による内壁の熱伝導度の低下を避けることができる。

本発明の製造方法により得られた重合トナーは、電子写真方式や静電記録方式の複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリなどの画像形成装置において、感光体上に形成された静電潜像を可視像化するための現像剤として利用することができる。

## 請求の範囲

1. 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性单量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する工程 1、重合容器内で該水系分散液を昇温して重合することにより、着色重合体粒子を生成させる工程 2 を含む重合トナーの製造方法であり、  
5

工程 2において、

(1) 重合容器として、内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $3 \mu m$  以下の耐食性金属容器  
10 使用し、かつ、

(2) 重合容器内で水系分散液を昇温して重合するに当たり、

i) 目標重合温度より  $5^{\circ}C$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20 \sim 60^{\circ}C$  / 時間の昇温速度で昇温させ、

15 ii) 目標重合温度より  $5^{\circ}C$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $5 \sim 30^{\circ}C$  / 時間の昇温速度で昇温させ、そして、

iii) 水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、水系分散液の温度を目標重合温度の  $\pm 3^{\circ}C$  の範囲内となるように制御しながら重合反応を行う

重合トナーの製造方法。

20

2. 工程 1において、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A1) 中で、重合性单量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製し、次いで、工程 2において、得られた水系分散液に、0.1 ~ 5 重量% の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(A2)を、重合性单量体 100 重量部当たり 10 ~ 1  
25 50 重量部となる割合で、昇温開始より前に投入しておく請求項 1 記載の製造方法。

3. 工程 2において、重合中、水を噴霧して重合容器内の上部壁面を湿潤状態に保持する請求項 1 記載の製造方法。

4. 耐食性金属容器が、ステンレス鋼製容器である請求項 1 記載の製造方法。

5 5. ステンレス鋼製容器が、オーステナイト系ステンレス鋼製容器である請求項 4 記載の製造方法。

6. 重合容器の内壁の表面粗さ  $R_y$  が、 $1 \mu m$  以下である請求項 1 記載の製造方法。

10 7. 重合容器の内壁の表面粗さ  $R_y$  が、 $0.5 \mu m$  以下である請求項 1 記載の製造方法。

8. 重合容器が、バフ研磨、電解研磨、またはこれらを組み合わせにより内壁の表面粗さ  $R_y$  を  $3 \mu m$  以下とした耐食性金属容器である請求項 1 記載の製造方法。

15 9. 工程 1において、水系分散液の温度を  $10 \sim 40^\circ C$  の範囲内に制御する請求項 1 記載の製造方法。

20 10. 工程 2において、目標重合温度より  $5^\circ C$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $25 \sim 50^\circ C / \text{時間}$  の昇温速度で昇温させる請求項 1 記載の製造方法。

25 11. 工程 2において、目標重合温度より  $5^\circ C$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $10 \sim 20^\circ C / \text{時間}$  の昇温速度で昇温させる請求項 1 記載の製造方法。

12. 工程 2において、目標重合温度を、使用する重合開始剤の 1 時間半

減期温度±2°Cの範囲内とする請求項1記載の製造方法。

13. 分散安定剤が、難水溶性金属水酸化物のコロイドである請求項1記載の製造方法。

5

14. 工程2において、重合転化率が実質的に100%になるまで重合を行う請求項1記載の製造方法。

15. 工程2において、重合容器の外周に配置したジャケット温度と水系分散液の温度とを測定し、カスケード制御法を用いて温度制御を行う請求項1記載の製造方法。

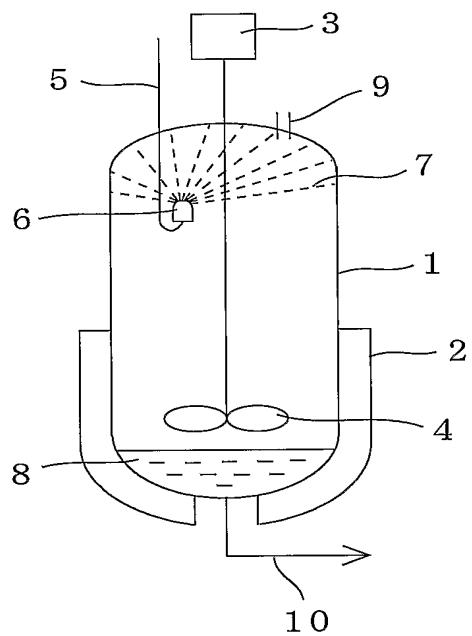
16. 工程2の後、生成した着色重合体粒子を含む水系分散液に、シェル用重合性单量体を添加して、さらに重合を行い、該着色重合体粒子の表面にシェル重合体を形成し、コア・シェル型着色重合体粒子を生成させる工程を含む請求項1記載の製造方法。

17. 該着色重合体粒子が、実質的に球形で、体積平均粒径 $d_v$ が3~10μm、かつ、体積平均粒径 $d_v$ と個数平均粒径 $d_p$ との比 $d_v/d_p$ で表わされる粒径分布が1~1.2である請求項1記載の製造方法。

18. 該コア・シェル型着色重合体粒子が、実質的に球形で、体積平均粒径 $d_v$ が3~10μm、かつ、体積平均粒径 $d_v$ と個数平均粒径 $d_p$ との比 $d_v/d_p$ で表わされる粒径分布が1~1.2である請求項16記載の製造方法。

1/1

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
**Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087, C08F2/18, G03G9/08**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087, C08F2/18, G03G9/08**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-287928 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 October, 2003 (10.10.03), Claims 1, 4; Par. Nos. [0052] to [0054], [0076] to [0077]; [0110] to [0124]; Fig. 1 (Family: none)	1-18
Y	JP 10-153878 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claim 1; Par. Nos. [0019] to [0020], [0029]; Fig. 1 (Family: none)	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
**10 June, 2005 (10.06.05)**Date of mailing of the international search report  
**28 June, 2005 (28.06.05)**Name and mailing address of the ISA/  
**Japanese Patent Office**

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006715

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-41104 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 21 February, 1991 (21.02.91), Claims 1 to 7; page 2, upper right column, lines 5 to 10; page 3, lower left column, line 11 to lower right column, line 14; page 8, table 1 (examples 1 to 6) (Family: none)	1-18
Y	JP 11-38675 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 February, 1999 (12.02.99), Claim 1; Par. Nos. [0038], [0051] & US 5968705 A	1-18
Y	Etsujiro YAJIMA, Riei ICHIKAWA, Koichi FURUSAWA, "Wakai Gijutsusha no tame no Kikai · Kinzoku Zairyo", enlarged edition, 15 February, 1999 (15.02.99), page 200, line 18 to page 201, line 29	5
A	JP 2002-304018 A (Canon Inc.), 18 October, 2002 (18.10.02), Full text (Family: none)	3
A	JP 2002-72565 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Par. No. [0059] (Family: none)	15
A	JP 2004-37784 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), Claim 11; Par. Nos. [0107] to [0108], [0126] (Family: none)	17

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03G9/087, C08F2/18, G03G9/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03G9/087, C08F2/18, G03G9/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-287928 A (日本ゼオン株式会社) 2003.1 0.10, 【請求項1】、【請求項4】、段落【0052】-段落【0 054】、段落【0076】-段落【0077】、段落【0110】 一段落【0124】、【図1】(ファミリーなし)	1-18
Y	JP 10-153878 A (日本ゼオン株式会社) 1998.06.0 9, 【請求項1】、段落【0019】-段落【0020】、段落【0 029】、【図1】(ファミリーなし)	1-18

■ C欄の続きにも文献が列挙されている。

■ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

10.06.2005

国際調査報告の発送日 28.6.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

藤原 伸二

2H 3492

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 3-41104 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991.02.21, 【請求項1】-【請求項7】，第2頁右上欄第5-10行，第3頁左下欄第11行-同頁右下欄第14行，第8頁の第1表（実施例1-6）(ファミリーなし)	1-18
Y	JP 11-38675 A (日本ゼオン株式会社) 1999.02.12, 【請求項1】，段落【0038】，段落【0051】 & US 5968705 A	1-18
Y	矢島 悅次郎, 市川 理衛, 古沢 浩一, 若い技術者のための機械・金属材料, 増補版, 1999.02.15, 第200頁第18行-第201頁第29行	5
A	JP 2002-304018 A (キヤノン株式会社) 2002.10.18, 全文 (ファミリーなし)	3
A	JP 2002-72565 A (日本ゼオン株式会社) 2002.03.12, 段落【0059】 (ファミリーなし)	15
A	JP 2004-37784 A (株式会社リコー) 2004.02.05, 【請求項11】，段落【0107】一段落【0108】，段落【0126】 (ファミリーなし)	17